

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-169537

(43) 公開日 平成9年(1997)6月30日

(51) IntCl.<sup>6</sup>

C 0 3 C 3/087

識別記号

庁内整理番号

F I

C 0 3 C 3/087

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-4449

(22) 出願日 平成8年(1996)1月16日

(31) 優先権主張番号 特願平7-271103

(32) 優先日 平7(1996)10月19日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(71) 出願人 594171274

日本板硝子テクノロジーサーチ株式会社

兵庫県伊丹市鴻池字街道下1番

(72) 発明者 酒井 千尋

兵庫県伊丹市鴻池字街道下1番 日本板硝子テクノロジーサーチ株式会社内

(72) 発明者 年清 義一

兵庫県伊丹市鴻池字街道下1番 日本板硝子テクノロジーサーチ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大野 精市

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ソーダ石灰系ガラスの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ガラス原料の溶融時に硫化ニッケルが生成されるのを効果的に抑制することができるソーダ石灰系ガラスの製造方法を提供する。

【構成】 ガラス原料中に含有されるニッケル系化合物及び／または前記ガラス原料の溶融過程で混入するニッケル系化合物に基因して溶融形成されたガラス中に生成される硫化ニッケルに対して、前記ガラス原料に亜鉛化合物を微量添加させることにより抑制する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス原料中に含有されるニッケル系化合物及び／または前記ガラス原料の溶融過程で混入するニッケル系化合物に起因して溶融成形されたガラス中に生成される硫化ニッケルを、前記ガラス原料に亜鉛化合物を微量添加させることにより抑制することを特徴とするソーダ石灰系ガラスの製造方法。

【請求項2】 前記亜鉛化合物が硝酸亜鉛または酸化亜鉛である請求項1に記載のソーダ石灰系ガラスの製造方法。

【請求項3】 前記亜鉛化合物が硫酸亜鉛である請求項1に記載のソーダ石灰系ガラスの製造方法。

【請求項4】 前記ガラス原料の総重量に占める前記硝酸亜鉛の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ としての重量百分率が0.01～0.15%の範囲である請求項2に記載のソーダ石灰系ガラスの製造方法。

【請求項5】 前記ガラス原料の総重量に占める前記酸化亜鉛の $\text{ZnO}$ としての重量百分率が0.075～0.15%の範囲である請求項2に記載のソーダ石灰系ガラスの製造方法。

【請求項6】 前記ガラス原料の総重量に占める前記硫酸亜鉛の $\text{ZnSO}_4$ としての重量百分率が0.01～0.035%の範囲である請求項3に記載のソーダ石灰系ガラスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ソーダ石灰系ガラスの製造方法に関し、特にガラス原料を溶融する際に硫化ニッケル( $\text{NiS}$ )がガラス素地中に生成するのを効果的に抑制し、高品質のガラス製品を得ることが可能なソーダ石灰系ガラスの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から行われているソーダ石灰系ガラスの製造方法では、ガラス原料を溶融窯で1500℃近い高温で溶融する過程で、溶融窯内部に使用されているステンレス中のニッケル( $\text{Ni}$ )成分やガラス原料中に不純物として存在するニッケル( $\text{Ni}$ )を含む金属粒子(例えばステンレス粒子)が溶融ガラス中に混入し、ニッケル( $\text{Ni}$ )成分とガラス原料として使用される芒硝( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )中の硫黄( $\text{S}$ )成分が反応して、溶融成形されたガラス製品中に硫化ニッケル( $\text{NiS}$ )の微小な異物として存在することがある。硫化ニッケル( $\text{NiS}$ )の異物の存在頻度はガラス製品の10数μmに1個程度と非常に低く、また球状を呈しており粒径が0.3μm以下と非常に小さいため、製造ライン上での検出は非常に難しい。

【0003】ところで、ソーダ石灰系ガラスの素板は、加工して建材用ガラスまたは自動車用の強化ガラスとするために、軟化点近くまで加熱した後に急冷してガラス板の表面層に圧縮応力を発生させている。

【0004】強化工程で製造され常温に戻された強化ガラス中に硫化ニッケル( $\text{NiS}$ )が溶融欠点として含まれる場合には、約350℃以上で安定なα相が不安定な相として存在する。前記α相は常温では安定に存在できないため、時間の経過とともに常温で安定なβ相に相転移する。この相転移によって硫化ニッケル( $\text{NiS}$ )は体積が膨張し、その結果、硫化ニッケル( $\text{NiS}$ )が含まれているガラス板はクラック(破損)を生じる。強化ガラスはガラス板の厚み方向の内部約2/3の部分に引張応力層が存在するため、引張応力層における $\text{NiS}$ -α相のβ相への相転移によりクラック(破損)が急速に進展してガラス板の自然破損に至る。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】このような強化ガラスの自然破損を防止するために、強化工程で製造され常温に戻された強化ガラスを再び焼成炉(ソーク炉)の中に挿入して、300℃以下の温度に加熱し一定時間保持することによって、強化ガラス中に硫化ニッケル( $\text{NiS}$ )が含まれている場合には、硫化ニッケル( $\text{NiS}$ )を不安定なα相(約350℃以上で安定なα相)から約300℃以下で安定なβ相に相転移させて体積膨張を生じさせ、強化ガラスを強制的に破損させることによって、硫化ニッケル( $\text{NiS}$ )の異物を含む不良品を除去する方法が知られている(ソーク処理という)。しかしながら、このような熱処理を中心とした工程作業を行うことは、昇温に多くの時間と熱エネルギーを費やすため製造コストのアップに繋がり、また納期短縮や生産性向上の大きな障害となっている。

【0006】従って、本発明の目的は、上記問題点を解消し、ガラス原料の溶融時に硫化ニッケル( $\text{NiS}$ )が生成されるのを効果的に抑制することができるソーダ石灰系ガラスの製造方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】

【構成】この目的を達成するための本発明のソーダ石灰系ガラスの製造方法の特徴手段は、ガラス原料中に含有されるニッケル( $\text{Ni}$ )系化合物及び／または前記ガラス原料の溶融過程で混入するニッケル( $\text{Ni}$ )系化合物に起因して溶融成形されたガラス中に生成される硫化ニッケル( $\text{NiS}$ )を、前記ガラス原料に亜鉛化合物を微量添加させることにより抑制することを特徴とするソーダ石灰系ガラスの製造方法である。

【0008】本発明において、前記亜鉛化合物としては硝酸亜鉛( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )または硫酸亜鉛( $\text{ZnSO}_4$ または $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )が好ましいが、これ以外の亜鉛化合物を適用することも可能である。その一例として、ハロゲン化亜鉛としてはフッ化亜鉛( $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、臭化亜鉛( $\text{ZnBr}_2$ )、塩化亜鉛( $\text{ZnCl}_2$ )またはヨウ化亜鉛( $\text{ZnI}_2$ )を、有機亜鉛としては安息香酸亜鉛( $\text{Z}$

$n(C_6H_5CO_2)_2$ )、酢酸亜鉛( $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ )または燐酸亜鉛( $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ )を挙げることができる。

【0009】また、ガラス原料の総重量に占める前記硝酸亜鉛( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )の重量百分率は、0.01~0.15%の範囲であることが好ましく、また前記ガラス原料の総重量に占める前記酸化亜鉛( $ZnO$ )の重量百分率は、0.075~0.15%の範囲であることが好ましく、さらに前記ガラス原料の総重量に占める硫酸亜鉛( $ZnSO_4$ または $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ )の重量百分率は、0.01~0.035%の範囲であることが好ましい。

【0010】なお、本発明においてニッケル(Ni)系化合物は、溶融窯内部に使用されているステンレス中のニッケル(Ni)成分やガラス原料中に不純物として存在するニッケル(Ni)を含む金属粒子(例えばステンレス粒子)等を含むものである。

【0011】また、本発明においては着色成分として微量の酸化第二鉄( $Fe_2O_3$ )及び/または微量のセレン(Se)がガラス原料中に添加されていてもよい。本発明により製造されたソーダ石灰系ガラスの用途としては、板ガラス以外にもビンガラスや電球用ガラス等その利用範囲は広く、要するにソーダ石灰系ガラスであれば全ての用途が対象となる。なお、一般的なソーダ石灰系ガラスのガラス組成範囲は以下の通りである。

成分	濃度(重量%)
$SiO_2$	71~73
$Al_2O_3$	1.5~1.8
$Fe_2O_3$	0.02~0.05
$MgO$	4.0~4.5
$CaO$	8.0~10.0
$Na_2O$	13~14
$K_2O$	0.5~1.5
$SO_3$	0.1~0.5

【0012】〔作用〕前記のように、ソーダ石灰系ガラス中に存在する硫化ニッケル(NiS)の異物は、ガラス原料中に混入したニッケル(Ni)を含む金属粒子や溶解窯に使用されているステンレス中のニッケル(Ni)成分がガラス原料として使用される芒硝( $Na_2SO_4$ )中の硫黄(S)成分と高温状態のガラス化反応の過程で生成されるが、本発明のソーダ石灰系ガラスの製造方法の特徴手段によれば、予めガラス原料中に亜鉛化合物を微量添加させておき、このガラス原料を溶融させるものであるから、溶融時における前記ニッケル(Ni)と硫黄(S)の反応による硫化ニッケル(NiS)の生成を抑制することが可能となる。特に、亜鉛化合物として硝酸亜鉛( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )、酸化亜鉛( $ZnO$ )または硫酸亜鉛( $ZnSO_4$ または $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ )を用いた場合には、硫化ニッケル(NiS)の生成の低減または完全消滅に十分な効果を得るこ

とが可能である。

【0013】すなわち、ガラス原料中に酸化亜鉛( $ZnO$ )を微量添加させた場合には、ガラス原料の溶融時にイオン化傾向の作用を利用して硫化ニッケル(NiS)のニッケル(Ni)のサイトに亜鉛(Zn)を結合させ、硫化ニッケル(NiS)に硫化亜鉛( $ZnS$ )成分を固溶させる。硫化亜鉛( $ZnS$ )の融点は硫化ニッケル(NiS)に対してほぼ同温度であるが、固溶体( $Zn, Ni$ )Sは溶融ガラスとの反応速度が硫化ニッケル(NiS)よりも速いため、分解が進行して硫化ニッケル(NiS)の異物の生成される数が大幅に減少する。

【0014】また、ガラス原料中に硝酸亜鉛( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )を微量添加させた場合には、ガラス化反応での溶融雰囲気中の酸化還元の状態を酸化状態にすることができ、硫化物は硫酸塩となるため硫化ニッケル(NiS)の生成を抑制することができる。

【0015】さらに、ガラス原料中に硫酸亜鉛( $ZnSO_4$ または $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ )を微量添加させた場合には、ガラス原料の溶融時に酸化作用によって硫酸塩の形成が促進されるため、一旦形成された硫化ニッケル(NiS)が硫酸ニッケル( $NiSO_4$ )の硫化塩となり、さらにそれらの分解が促進されて、結果として硫化ニッケル(NiS)の生成を大幅に抑制することができる。

【0016】実使用のフロート式溶解窯での硫化ニッケル(NiS)の異物の存在頻度は、ガラス製品10数tあたり1個程度であり、ガラス製品中のニッケル(Ni)成分の含有量も10ppm以下と非常に少ない。従って、ガラス原料中に添加させる硝酸亜鉛( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )、酸化亜鉛( $ZnO$ )または硫酸亜鉛( $ZnSO_4$ または $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ )の量は微量で十分であり、硫化ニッケル(NiS)の生成の低減または完全消滅に十分な効果を得ることが可能である。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について説明する。

【0018】実使用のフロート式溶融窯において、ガラス原料の溶融時にニッケル(Ni)系の金属が硫黄(S)と反応して硫化ニッケル(NiS)が生成される場合を想定した再現実験を行った。

【0019】まず、表1に示す各原料を混合して200gのガラス原料を調整した。さらに、この調整されたガラス原料を7セット準備した。次いで、前記各ガラス原料中にニッケル(Ni)金属の粉末(粒径 $149\mu m$ )を、表2に示すようにガラス原料の総重量に占める重量百分率(添加割合)が0.00875~0.07%の範囲で各々添加させ、7種類のニッケル(Ni)金属粉末入りのガラス原料を調整した。

【0020】

【表1】

原 料	使用量 (g)
珪砂	92.0
ソーダ灰	25.5
ドロマイト	23.6
石灰石	5.8
芒硝	2.0
カーボン	0.1
カレット	50.0
合 計	200.0

【0021】

【表2】

	Ni添加量 (g)	添加割合 (wt %)	NiS個数 (個)	最大径 ( $\mu$ m)	ガラス重量 (g)	個数 (個/g)
試料 1	0.02	0.00875	18	100	139	0.13
試料 2	0.04	0.01750	29	90	134	0.22
試料 3	0.04	0.01750	41	200	128	0.32
試料 4	0.07	0.03500	72	140	124	0.58
試料 5	0.07	0.03500	65	180	133	0.49
試料 6	0.07	0.03500	87	150	135	0.64
試料 7	0.14	0.03500	146	120	129	1.13

【0022】ニッケル (Ni) 金属の粉末を添加させた前記各ガラス原料をアルミナ製坩堝 (容量250cc) に入れ、このアルミナ製坩堝を600℃で30分間予備加熱した後に、1370℃に保持した電気炉内に挿入して10分間で1400℃まで昇温した。さらに、この温度で2.2時間保持した後に電気炉内から取り出し、キャストしたものを試料ガラス1～7とした。表2は、各試料ガラスにおける硫化ニッケル (NiS) の個数

(個)、最大径 ( $\mu$ m)、ガラス重量 (g)、前記ガラス重量あたりの硫化ニッケル (NiS) の個数 (個) を示したものである。前記硫化ニッケル (NiS) の個数の測定は実体顕微鏡を用いて行った。測定の結果、硫化ニッケル (NiS) の個数は添加されたニッケル (Ni) 金属の粉末の濃度に依存していることがわかった (表2参照)。

【0023】次に、これら各試料ガラスについて、亜鉛化合物として硝酸亜鉛 ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )、酸化亜鉛 ( $ZnO$ ) 及び硫酸亜鉛 ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) の粉末を各々添加させた場合の硫化ニッケル (NiS) の生成量の変化を調べた。

【0024】まず、前記硫化ニッケル (NiS) が生成された試料ガラス1～7の各ガラス原料と同配合のガラ

ス原料を新たに準備し、これらの各ガラス原料中に硝酸亜鉛 ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) の粉末を、表3に示すようにガラス原料の総重量に占める重量百分率 (添加割合) が0.01～0.15%の範囲で各々添加させ、8種類のニッケル (Ni) 金属粉末並びに硝酸亜鉛 ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) 含有の各ガラス原料を調整した。

【0025】そして、前記の場合と同様にして各ガラス原料をアルミナ製坩堝に入れ、このアルミナ製坩堝を電気炉内に挿入して昇温保持した。そして、電気炉内から取り出し、キャストしたものを試料ガラス8～15とした。表3は、各試料ガラスにおけるニッケル (Ni) の含有割合及び添加量、硝酸亜鉛 ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) の添加割合、硫化ニッケル (NiS) の個数、最大径、ガラス重量、前記ガラス重量あたりの硫化ニッケル (NiS) の個数を示したものである。

【0026】表3から明らかのように、ガラス原料中に硝酸亜鉛 ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) を微量添加することにより、ガラス製品中の硫化ニッケル (NiS) の生成の抑制に大きな効果があることがわかる。

【0027】

【表3】

	Ni含有割合 (wt %)	Ni添加量 (g)	硝酸亜鉛の 添加割合 (wt %)	NiS個数 (個)	最大径 ( $\mu$ m)	ガラス重量 (g)	個数 (個/g)
試料8	0.00875	0.05	0.0250	3	100	137	0.02
試料9	0.00875	0.15	0.0750	0	—	139	0
試料10	0.01750	0.02	0.0100	25	110	134	0.19
試料11	0.01750	0.08	0.0375	20	220	138	0.14
試料12	0.01750	0.15	0.0750	1	90	135	0.01
試料13	0.03500	0.08	0.0375	53	110	134	0.40
試料14	0.03500	0.15	0.0750	43	150	129	0.33
試料15	0.03500	0.30	0.1500	5	80	129	0.04

【0028】次に、前記硫化ニッケル(NiS)が生成された試料ガラス1～7の各ガラス原料と同配合のガラス原料を新たに準備し、これらの各ガラス原料中に酸化亜鉛(ZnO)の粉末を、表4に示すようにガラス原料の総重量に占める重量百分率(添加割合)が0.075～0.15%の範囲で各々添加させ、4種類のニッケル(Ni)金属粉末並びに酸化亜鉛(ZnO)入りの各ガラス原料を調整した。

【0029】そして、前記の場合と同様にして各ガラス原料をアルミナ製坩堝に入れ、このアルミナ製坩堝を電気炉内に挿入して昇温保持した。そして、電気炉内から取り出し、キャストしたものを試料ガラス16～19と

した。表4は、各試料ガラスにおけるニッケル(Ni)の含有割合及び添加量、酸化亜鉛(ZnO)の添加割合、硫化ニッケル(NiS)の個数、最大径、ガラス重量、前記ガラス重量あたりの硫化ニッケル(NiS)の個数を示したものである。

【0030】表4から明らかなように、ガラス原料中に酸化亜鉛(ZnO)を微量添加した場合も、ガラス製品中の硫化ニッケル(NiS)の生成の抑制に大きな効果があることがわかる。

【0031】

【表4】

	Ni含有割合 (wt %)	Ni添加量 (g)	酸化亜鉛の 添加割合 (wt %)	NiS個数 (個)	最大径 ( $\mu$ m)	ガラス重量 (g)	個数 (個/g)
試料16	0.0175	0.30	0.1500	24	90	138	0.17
試料17	0.0350	0.15	0.0750	82	200	140	0.59
試料18	0.0350	0.30	0.1500	50	120	139	0.36
試料19	0.0700	0.30	0.1500	64	200	136	0.47

【0032】次に、前記硫化ニッケル(NiS)が生成された試料ガラス1～7の各ガラス原料と同配合のガラス原料を新たに準備し、これらの各ガラス原料中に硫酸亜鉛( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )の粉末を、表5に示すようにガラス原料の総重量に占める重量百分率(添加割合)が0.01～0.35%の範囲で各々添加させ、4種類のニッケル(Ni)金属粉末並びに硫酸亜鉛( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )入りの各ガラス原料を調整した。

【0033】そして、前記の場合と同様にして各ガラス原料をアルミナ製坩堝に入れ、このアルミナ製坩堝を電

気炉内に挿入して昇温保持した。そして、電気炉内から取り出し、キャストしたものを試料ガラス20～24とした。表5は、各試料ガラスにおけるニッケル(Ni)の含有割合及び添加量、硫酸亜鉛( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )の添加割合、硫化ニッケル(NiS)の個数、最大径、ガラス重量、前記ガラス重量あたりの硫化ニッケル(NiS)の個数を示したものである。

【0034】表5から明らかなように、ガラス原料中に硫酸亜鉛( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )を微量添加した場合も、ガラス製品中の硫化ニッケル(NiS)の生成の抑

制に大きな効果があることがわかる。

【表5】

【0035】

	Ni含有割合 (wt%)	Ni添加量 (g)	硫酸亜鉛の 添加割合 (wt%)	NiS個数 (個)	最大径 ( $\mu$ m)	ガラス重量 (g)	個数 (個/g)
試料20	0.01000	0.05	0.0250	0	—	128	0
試料21	0.01750	0.08	0.0375	3	100	123	0.02
試料22	0.01750	0.15	0.0750	3	100	128	0.02
試料23	0.03500	0.15	0.0750	45	100	128	0.35
試料24	0.03500	0.30	0.1500	19	100	137	0.14

【0036】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によればガラス原料中に亜鉛化合物を微量添加させているため、溶融ガラス中のニッケル成分と硫黄成分が反応して硫化ニッケルが生成されるのを抑制することができ、ひいてはガラス製品中の硫化ニッケルの量を大幅に減少せしめることが可能である。

【0037】特に、亜鉛化合物として硝酸亜鉛、酸化亜鉛または硫酸亜鉛を用いた場合には、硫化ニッケルの生成の低減または完全消滅に十分な効果を得ることが可能である。

【0038】さらに、亜鉛化合物の微量添加は、可視光透過率や紫外線透過率を殆ど変化させることがないのみ

ならず、着色性や粘性あるいは膨張等のガラスの諸物性値を変化させることはなく、従来通りの品質を保つことが出来るので、実用上のメリットは大きい。

【0039】また、本発明によって硫化ニッケルを殆ど含まないガラス製品を製造することが可能となり、強化ガラスの製造構成においてもソーク処理が不要となるため、製造コストの低減を図ることが可能である。

【0040】さらに、従来と同様の工程を経てソーダ石灰系ガラスの製造を行うことができるから、従来の製造設備をそのまま使用でき、設備の大幅な変更や増設等を必要とせず、板ガラスとしての品質向上、及び設備の可動コストの低減をも図ることが可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 比田井 忠和

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内